

(19) Korean Intellectual Property Office (KR)
(12) Laid-Open Patent Journal (A)

(51) Int.Cl.⁷:
 C01B 31/02

(11) Laid-Open No.: 2001-0049546
 (43) Laid-Open date: June 15, 2001

(21) Filing No.: 10-2000-0032733

(22) Filing date: June 14, 2000

(30) Priority claimed: 1019990022413, June 15, 1999, Republic of Korea (KR)

(71) Applicant: Iljin Nanotech Co., Ltd., Kyu-Sul Choi
 Chul-Jin Lee, Iljin Building, 50-1 Dohwa 2-dong, Mapo-gu, Seoul

(72) Inventors: Chul-Jin Lee

304-1004, Hyundai 3-cha Apt., Naun 2-dong, Kunsan-shi, Chonbuk

Jae-Un Yu

Rm. 1001, Kyungnam Apt. No. 106, 1015 Jungung 1-dong, Sungbuk-gu, Seoul-tukpyolshi

(74) Agents: Young-Phil Lee, Sang-Bin Chung, and Rae-Ho Lee

Examination request: filed

(54) Method for Synthesizing High-Purity Carbon Nanotubes

Abstract

Presented is a method for synthesizing high-purity carbon nanotubes with no attached impurities. After several carbon nanotubes perpendicularly aligned on a substrate are synthesized, nitric acid, hydrochloric acid, and acetic acid, or a mixture of these gasses is supplied to the above-mentioned carbon nanotubes allowing removal of impurities attached to the above-mentioned carbon nanotubes. Thus, this invention allows the synthesis of a high-purity carbon nanotubes.

Representative figure:

Figure 1

Specification

Brief description of the figures

Figure 1 is a flow chart showing the synthesis of carbon nanotubes of the invention.

Figure 2 is a detailed flow chart showing carbon nanotube synthesis stages.

Figures 3a and 3b are cross sections showing the substrate on which a catalytic metal film is formed.

Figure 4 is a sketch showing the thermal chemical vapor deposition apparatus being used for the application example of the invention.

Figure 5 is a cross section showing a stage for forming separated catalytic metal particles in nano size.

Figure 6 is a cross section showing a stage for forming carbon nanotubes from the separated catalytic metal particles in nano size.

Figure 7 is a timing chart of a gas pulsing method performed by means of a refining gas that is applied at in situ refining stage.

Figure 8 is a detailed flow chart showing the refining stage.

Detailed explanation of the invention

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁷ C01B 31/02	(11) 공개번호 특2001-0049546
(21) 출원번호 10-2000-0032733	(43) 공개일자 2001년06월15일
(22) 출원일자 2000년06월14일	
(30) 우선권주장 1019990022413 1999년06월15일 대한민국(KR)	
(71) 출원인 입진나노텍 주식회사 최규술	
	서울 마포구 도화2동 50-1 입진빌딩이철진
(72) 발명자	전북 군산시 나운2동 현대3차아파트 304-1004 이철진
	전북 군산시 나운2동 현대3차아파트 304-1004 유재은
(74) 대리인	서울특별시성북구정릉1동1015번지경남아파트106동1001호 이영필, 정상빈, 이래호

심사청구: 있음

(54) 고순도 탄소나노튜브의 합성 방법

요약

불순물들이 부착되지 않은 고순도의 탄소나노튜브의 합성 방법을 제공한다. 본 발명에 따르면 기판상에 수직하게 정렬된 복수개의 탄소나노튜브들을 합성한 후, 상기 탄소나노튜브들에 질산, 염산, 아세트산 또는 이들의 혼합가스를 공급하여 상기 탄소나노튜브들에 부착된 불순물들을 제거한다. 본 발명에 따르면 탄소나노튜브들을 고순도로 합성할 수 있다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 합성 흐름도이다.

도 2는 탄소나노튜브 합성 단계의 세부 흐름도이다.

도 3a 및 도 3b는 촉매 금속막이 형성된 기판의 단면도들이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 사용되는 열 화학 기상 증착 장치의 개략도이다.

도 5는 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들을 형성하는 단계를 나타내는 단면도이다.

도 6은 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들에서 탄소나노튜브들이 형성되는 단계를 나타내는 단면도들이다.

도 7은 정제 가스를 이용한 인-시튜 정제 단계에 적용되는 가스 펄싱 방법을 설명하기 위한 타이밍차트이다.

도 8은 정제 단계의 세부 흐름도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 탄소나노튜브의 합성 방법에 관한 것으로, 특히 고순도 탄소나노튜브를 합성하는 방법에 관한 것이다.

안락 의자(arm-chair) 구조일 때는 도전성을 지그 재그(zig-zag) 구조일 때는 반도체성을 나타내는 특성을 지니는 탄소나노튜브를 FED(field emission display), 백색광원, 리튬 2차전지, 수소 저장 연료전지, 트랜지스터 또는 CRT(cathode-ray tube)의 전자방출원 등에 산업적으로 적용하기 위해서는 고순도의 탄소나노튜브를 대면적 기판위에 수직으로 정렬하여 합성하는 것이 유리하다. 특히 탄소나노튜브의 표면 및 말단에 탄소 덩어리, 탄소 파티클, 전이금속 덩어리와 같은 불순물들이 존재하지 않는 고순도의 탄소나노튜브를 합성하는 것이 필요하다.

현재까지 알려진 탄소나노튜브를 합성하는 방법으로는 전기방전법, 레이저증착법, 기상합성법, 열화학기상증착법 또는 플라즈마 화학기상증착법 등이 있다.

전기방전법(C.Jourmet et al., Nature 388, 756 (1997) 및 D.S.Bethune et al., Nature 363, 605(1993))이나 레이저 증착법(R.E.Smally et al., Science 273, 483(1996))에 따라 탄소나노튜브를 합성하면 탄소나노튜브의 직경이나 길이를 조절하기 어렵고 수율이 낮다. 또 탄소나노튜브 이외에도 비정질 상태의 탄소 덩어리들이 동시에 다량으로 생성되기 때문에 반드시 복잡한 정제과정을 수반한다. 따라서 대면적에서 다량으로 탄소나노튜브를 성장시키는 것이 불가능하다.

기상합성법(R. Andrews et al., Chem. Phys. Lett., 303, 468, 1999)은 기판을 사용하지 않고 반응로 내에서 탄소 소오스 가스를 열분해하여 기상으로 탄소나노튜브를 대량합성하는 방법이다. 기상합성법은 대량 합성에 유리한 장점이 있으나 탄소나노튜브의 직경이나 길이를 조절하기가 어렵고 촉매 금속 덩어리가 탄소나노튜브의 내측벽 또는 외측벽에 부착하므로 고순도 합성이 어려우며 수직 방향으로 정렬시키는 것이 불가능한 단점이 있다.

한편, 현재까지 알려진 열화학기상증착법에 따르면, 다공질의 실리카(W.Z.Li et al., Science, 274, 1701(1996)) 또는 제올라이트(Shinohara et al., Jpn. J. Appl. Phys. 37, 1257(1998)) 기판 위에서 탄소나노튜브를 성장시킨다. 이 방법에 따르면 기판의 다공질 구멍내에 촉매 금속을 매몰시키기 위한 기판 처리 과정이 너무 복잡하고 장시간이 소요된다. 따라서 직경 조절이 어렵고 수율이 낮다. 또한 대면적 기판에 다량의 탄소나노튜브를 성장시키는데 한계가 있다.

플라즈마 화학기상증착법(Z.F.Ren et al., Science. 282, 1105 (1998))으로 탄소나노튜브를 형성할 경우에는 기판에 수직 정렬되는 정도가 매우 우수하다. 그러나 플라즈마 에너지에 의해 탄소나노튜브의 손상이 발생하고, 저온에서 합성되는 관계로 탄소나노튜브의 구조가 안정적이지 못하고, 탄소나노튜브의 표면에 탄소 파티클들이 다량 흡착하는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 대면적 기판위에 수직으로 정렬된 탄소나노튜브를 고순도로 합성할 수 있는 방법을 제공하고자 하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 합성 방법에 따르면, 먼저, 열화학기상증착장치를 사용하여 기판상에 수직하게 정렬된 복수개의 탄소나노튜브들을 합성한 후, 상기 탄소나노튜브들에 질산, 염산, 아세트산 및 이들의 혼합가스로 이루어진 그룹에서 선택된 정제 가스를 공급하여 상기 탄소나노튜브들에 부착된 불순물을 제거하는 정제 단계를 실시한다.

상기 정제 단계는 상기 탄소나노튜브들을 형성하는 단계와 인-시튜로 진행되는 것이 바람직하다.

바람직하기로는, 상기 정제 단계 후에 불활성 가스를 사용하여 상기 열화학기상증착장치로부터 상기 정제 가스를 배기하는 단계를 더 구비한다.

상기 탄소나노튜브들을 형성하는 단계는 기판상에 촉매 금속막을 형성하는 단계, 상기 촉매 금속막을 식각하여 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들을 형성하는 단계 및 탄소 소오스 가스를 이용하여 상기 열화학기상증착장치내에서 상기 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들마다 탄소나노튜브를 성장시켜 기판상에 수직하게 정렬된 복수개의 탄소나노튜브들을 합성하는 단계를 포함한다.

상기 촉매 금속막은 코발트, 니켈, 철, 또는 이들의 합금으로 형성된다.

상기 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들을 형성하는 단계는 암모니아 가스, 수소 가스 및 수소 화물 가스로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나의 식각 가스를 열 분해시켜 사용하는 가스 식각법 또는 상기 가스의 플라즈마를 사용하는 플라즈마 식각법에 의해 수행된다.

상기 식각 가스는 암모니아 가스이고, 상기 가스 식각법은 700 내지 1000°C 의 온도에서 80 내지 400sccm 으로 상기 암모니아 가스를 10 내지 30분간 플로우시키면서 진행되는 것이 바람직하다.

상기 탄소나노튜브들을 합성하는 단계는 700 ~ 1000 °C의 온도에서 20 내지 200sccm의 유량으로 10 내지 60 분간 탄소 소오스 가스를 플로우시키면서 진행되는 것이 바람직하다.

바람직하기로는 상기 촉매 금속 입자들을 형성하는 단계와 상기 탄소나노튜브들을 합성하는 단계는 동일한 열 화학기상증착장치내에서 인-시튜로 진행되며, 상기 탄소나노튜브들을 합성하는 단계 이후에 불활성 가스를 사용하여 상기 열화학기상증착장치로부터 상기 탄소 소오스 가스를 배기하는 단계를 더 구비한다.

이하 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명함으로써 본 발명을 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 첨부된 열 화학기상증착치를 나타내는 도면은 설명을 위하여 개략적으로 도시된 것이다. 그리고 기판, 촉매 금속막 및 촉매 금속 입자들의 두께 및 크기들은 설명을 위하여 확대 도시한 것이다. 도면에서 동일 참조 부호는 동일 부재를 나타낸다.

도1 을 참조하면, 본 발명에 따른 고순도 탄소나노튜브의 합성 방법은 탄소나노튜브들의 합성 단계(10 단계)와 정제 단계(100단계)로 구성된다.

구체적인 합성 단계(10 단계)를 도 2 내지 6을 참조하여 설명하면, 먼저, 기판(도 3a의 110)상에 촉매 금속막(도 3a의 130)을 형성한다(도 2의 10-1 단계). 기판(110)으로는 유리, 석영, 실리콘 또는 알루미늄(Al_2O_3) 기판등이 사용된다. 촉매금속막(130)은 코발트, 니켈, 철, 또는 이들의 합금(코발트-니켈, 코발트-철 또는 니켈-철)을 사용하여 형성한다. 촉매 금속막(130)은 열 증착법, 전자빔 증착법이나 스퍼터링법을 사용하여 기판(110)상에 수 nm 내지 수백 nm 두께로, 바람직하기로는 2nm 내지 200nm 두께로 형성한다.

기판(110)으로 실리콘을 사용하고 촉매 금속막(130)을 코발트, 니켈 또는 이들의 화합물을 사용하여 형성할 경우에는 기판(110)과 촉매 금속막(130)이 상호 반응하여 실리콘사이드막이 형성되는 것을 방지하기 위해 촉매 금속막(130) 형성 전에 기판상에 절연막(도 3b의 120)을 형성하는 것이 바람직하다. 실리콘산화막 또는 알루미늄이 절연막(120)으로 사용된다.

이어서, 촉매금속막(130)을 식각하여 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들(independently isolated nano-sized catalytic metal particles)을 형성한다.(도 2의 10-2 단계)

상기 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들을 형성하는 단계는 암모니아 가스, 수소 가스 및 수소 화물 가스로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나의 식각 가스를 열 분해시켜 사용하는 가스 식각법 또는 상기 식각 가스의 플라즈마를 사용하는 플라즈마 식각법에 의해 수행된다.

상기 가스 식각법은 다음과 같이 진행된다. 먼저, 촉매 금속막(130)이 형성되어 있는기판(110)들을 도 4에 도시되어 있는열 화학기상증착장치의 보트(310)에 소정 거리 이격되도록 나란히 설치한 후, 보트를 열 화학기상증착장치의 반응로(300)내로 로딩한다. 보트(310) 로딩시 기판(110)상에 형성되어 있는 촉매 금속막(130)의 표면이 식각 가스의 주입방향(315)과 반대 방향이면서 아래로 향하도록 하여 로딩한다. 식각 가스의 주입방향과 촉매 금속막(130)의 표면이 반대 방향이 되도록 하는 것은 기판(110)상에서 식각 가스의 유량 흐름(mass flow)이 균일해지도록 하여 반응의 균일도를 높이기 위한 것이다. 촉매 금속막(130)의 표면이 아래로 향하도록 하는 것은 불안정한 반응물이나 반응로(300) 내벽에 붙어있던 탄소 파티클들이 떨어져서 결합을 발생시키는 것을 방지하기 위해서이다.

보트(310) 로딩후, 반응로(300) 내의 압력을 대기압(상압 화학기상증착장치를 사용할 경우) 또는 내지 수 백 mTorr ~ 수 Torr 정도(저압 화학기상증착장치를 사용할 경우)가 되도록 한 후, 반응로(300) 외측벽에 설치된 저항 코일(330)을 사용하여 반응로(300)내의 온도를 700°C 내지 1000°C로 상승시킨다. 반응로(300) 내의 온도가 공정 온도에 다르면 식각 가스를 반응로(300)내로 공급한다. 식각 가스는 암모니아 가스, 수소 가스, 또는 수소화물 가스를 사용할 수 있다. 이중 암모니아 가스가 식각 가스로 바람직하다. 암모니아 가스를 사용할 경우에는 80 내지 400sccm의 유량으로 10 내지 30분 동안

공급한다. 공정 온도의 하한인 700°C는 식각 가스가 열분해되어 식각 기능을 수행할 수 있는 최소 온도를 나타낸다.

도 5에 도시되어 있는 바와 같이 반응로(300) 내로 공급된 식각 가스(200)는 기판(110)상의 그레인 입계(grain boundary)를 따라 촉매 금속막(130)을 식각하여 서로 독립적으로 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자(130p)들을 기판상에 균일하게 고밀도로 형성한다. 본 명세서에서 나노 크기는 수 nm에서 수백 nm의 크기를 지칭한다. 식각 조건에 따라 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들의 크기와 형태가 달라진다. 촉매 금속 입자들의 형태에 따라 후속 공정에서 형성되는 탄소나노튜브의 형태 또한 영향을 받게 된다.

플라즈마 식각법의 경우, 후속 탄소나노튜브 성장 공정시 사용될 장치와 분리된 독립적인 플라즈마 장치에서 식각할 때에는 주파수 13.6MHz, 가스의 압력 0.1 내지 10 Torr 및 전력 50 내지 200 W 인 공정 조건에서 암모니아 가스, 수소 가스 또는 수소화물 가스를 30 내지 300 sccm으로 플로우시켜 형성한 플라즈마를 이용하여 350 내지 600°C 온도에서 5 내지 30 분간 촉매 금속막(130)을 식각하여 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들(130P)을 형성한다.

후속의 탄소나노튜브 성장 공정시 사용될 장치, 예컨대 열화학기상증착장치와 입체로 연결된 장치, 예컨대 리모트 플라즈마 장치를 사용할 경우에는 13.6 MHz의 주파수를 사용하는 리모트 플라즈마 장치에 암모니아 가스, 수소 가스 또는 수소화물 가스를 30 내지 300 sccm으로 플로우시키면서 형성한 플라즈마를 화학기상증착장치내로 공급하여 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들을 형성한다. 식각 공정은 350 내지 600°C 온도에서 5 내지 30 분간 실시한다.

계속해서, 탄소 소오스 가스를 열화학기상증착장치내로 공급하여 탄소나노튜브들을 기판(110)상에 성장시킨다.(도 2의 10-3 단계).

탄소나노튜브들을 성장시키는 단계(10-3 단계)는 나노 크기의 촉매 금속 입자들을 형성하는 단계(10-2 단계)와 인-시츄로 실시하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 나노 크기의 촉매 금속 입자들 도 4에 도시되어 있는 열화학기상증착장치내에서 형성한 경우, 식각 가스의 공급은 차단하고, 탄소 소오스 가스를 반응로(300)내로 공급한다. 반응로(300) 내의 온도는 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들(130p) 형성시의 온도와 동일한 온도 범위인 700 내지 1000°C를 유지하도록 한다. 탄소 소오스 가스는 20 내지 200 sccm의 유량으로 10 내지 60 분 동안 공급한다. 탄소 소오스 가스로는 $C_1 \sim C_3$ 의 탄화수소(hydrocarbon) 가스가 사용된다. 바람직하기로는 아세틸렌, 에틸렌, 에탄, 프로필렌, 프로판 또는 메탄가스가 사용될 수 있다. 공정 온도의 하한인 700°C는 탄소 소오스 가스가 충분히 열분해될 수 있는 최소 온도를 나타낸다.

리모트 플라즈마 장치와 연결된 열화학기상증착장치(미도시)를 사용하여 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들을 형성한 경우에도 마찬가지로 인-시츄로 식각용 플라즈마의 공급은 차단하고 탄소 소오스 가스를 열화학기상증착장치의 반응로내로 공급하여 탄소나노튜브를 성장시킨다.

독립적인 플라즈마 장치를 사용하여 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들을 형성한 경우에는 도 4에 도시된 바와 같은 열화학기상증착장치내의 반응로내에 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들이 형성되어 있는 기판을 로딩한 후, 앞에서 설명한 바와 동일한 공정 조건으로 탄소 소오스 가스를 공급하여 탄소나노튜브를 성장시킨다.

탄소나노튜브의 성장 속도 및 시간을 조절하기 위해서는 운반(carrier) 가스(수소 또는 아르곤 등의 불활성 가스) 및/또는 희석 가스(수소화물 가스)들을 탄소 소오스 가스와 동시에 공급할 수도 있다.

또, 탄소 소오스 가스와 함께 적절한 비율로 식각 가스(예: 암모니아 가스, 수소 가스 또는 수소화물 가스)를 동시에 공급하여 기판상에 합성되는 탄소나노튜브의 밀도와 성장 형태를 조절할 수도 있다. 탄소 소오스 가스와 식각 가스의 부피비는 2:1 내지 3:1 이 바람직하다.

도 6에 도시되어 있는 바와 같이 반응로(300) 내로 공급된 탄소 소오스 가스(500)는 열분해되어 나노 크기의 촉매 금속 입자들(130p) 각각에서 탄소나노튜브(150)들이 성장하도록 한다. 그 결과 직경이 수 nm 내지 수백 nm, 예컨대 1 nm 내지 400 nm 이고 길이가 수 μm 내지 수백 μm , 예컨대 0.5 μm 내지 300 μm 인 탄소나노튜브를 합성할 수 있다.

이어서, 탄소 소오스 가스를 배기한다.(도 2의 10-4 단계). 도 7에 도시되어 있는 바와 같이, 탄소 소오스 가스의 공급은 차단하고, 불활성 가스를 반응로(300)내로 200 내지 500 sccm으로 공급하여 반응로(300)내에 잔존하는 탄소 소오스 가스를 배기구(340)를 통해 배기한다. 불활성 가스로는 아르곤 가스가 적합하다. 이렇게 함으로써 성장되는 탄소나노튜브(150)의 길이를 정확하게 조절할 수 있으며 잔류 가스에 의한 불완전한 반응을 방지할 수 있는 장점이 있다.

이렇게 탄소나노튜브(150)들의 합성이 완료되면, 탄소나노튜브(150)들의 합성 단계에 이어서 탄소나

노류브(150)들을 정제한다.(도 1의 100 단계)

정제 단계는, 도 8에 도시되어 있는바와 같이, 정제 가스를 이용한 정제 단계(100-1 단계)와 정제 가스 배기 단계(100-2 단계)로 구성된다.

성장된 탄소나노류브(150)들의 표면에는 탄소 덩어리, 탄소 파티클등이 존재하고, 탄소나노류브(150)들의 말단에는 전이금속 덩어리들이 존재할 수 있다. 따라서, 고순도의 탄소나노류브(150)들을 합성하기 위해서는 이들 불순물들을 제거하기 위한 정제 단계가 요구된다.

정제 단계(100-1 단계)는 탄소나노류브들의 합성 단계(도1 의 10 단계)와 인-시류로 실시되는 것이 바람직하다.

구체적으로, 도 7에 도시되어 있는바와 같이, 탄소 소오스 가스 배기를 위한 불활성 가스의 공급은 차단하고, 정제 가스를 반응로(300) 내로 공급하여 정제를 실시한다. 이때, 반응로(300)내의 온도는 300 내지 800 °C로 유지하고, 정제 가스를 100 내지 400sccm으로 30분 내지 60분간 공급한다.

정제 가스로는 질산, 염산, 아세트산 또는 이들의 혼합 가스를 사용한다.

정제 가스(질산, 염산, 아세트산)의 열분해의 의해 형성된 수소 이온(H⁺)은 탄소 덩어리 또는 탄소 파티클들을 용이하게 제거한다. 또 정제 가스(염산, 질산)의 열분해 산물인 Cl⁻ 또는 NO₃⁻는 촉매 금속 덩어리를 효과적으로 제거한다.

정제 반응이 완료되면, 정제 가스 배기 단계(도 8의 100-2 단계)를 실시한다. 도 7에 도시되어 있는바와 같이, 정제 가스의 공급을 중단하고, 반응로(300) 내로 다시 아르곤 가스와 같은 불활성 가스를 약 200 ~ 500 sccm의 유량으로 공급하면서 반응로(300) 내의 온도를 하강시킴과 동시에 반응로(300) 내에 잔류하는 정제 가스를 배기구(340)을 통해 배기한다. 반응로(300) 내의 온도가 400 °C 이하로 되었을 때 정제된 탄소나노류브들이 형성되어 있는기관(110)들이 탑재되어 있는보트(310)를 반응로(300)에서 언로딩한다. 정제 가스의 배기 단계(100-2 단계)는 반응로(300)의 온도를 하강시키는 동안 정제 가스에 의해 탄소나노류브(150)들이 일부 손상되는 것을 방지하기 위한 것이다.

그 결과, 표면에 존재하는 탄소 덩어리 및 탄소 파티클들과 말단에 존재하는 전이 금속 덩어리들이 완전히 제거된 고순도의 탄소나노류브(150)들이 최종적으로 얻어진다.

발명의 효과

본 발명의 합성 방법에 따르면, 촉매 금속막의 전면에 걸쳐 균일하게 진행되는 식각 공정을 실시하여 나노 크기의 촉매 금속 입자들을 형성하기 때문에 탄소 나노류브를 기관에 수직으로 정렬시켜 고밀도로 합성할 수 있다. 게다가, 식각 가스 및 탄소 소오스 가스의 유량 및 공정 온도 및 시간을 조절함으로써 탄소나노류브의 밀도와 직경 및 길이를 용이하게 조절할 수 있다. 그리고 열화학기상증착 장치내에서는 다수의 기관상에 동시에 합성 공정을 진행하는 배치식 합성이 가능하다. 그리고 정제 과정 또한 반응로내로 정제 가스를 주입하여 실시하는 방식으로 간단하게 실시된다. 특히, 탄소나노류브의 합성 단계와 정제 단계를 인-시류로 실시할 경우, 이들 단계들을 서로 다른 장치에서 독립적으로 실시하는 경우에 비해 기관의 이동에 소요되는 시간 및 각 장치마다 적정 공정 온도로 상승시키기까지 소요되는 시간도 적게 필요하고 정제 과정이 간단하기 때문에 고순도의 탄소나노류브의 합성 수율을 최대화할 수 있다는 장점이 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

열화학기상증착장치를 사용하여 기관상에 수직하게 정렬된 복수개의 탄소나노류브들을 합성하는 단계; 및

상기 탄소나노류브들에 질산, 염산, 아세트산 및 이들의 혼합가스로 이루어진 그룹에서 선택된 정제 가스를 공급하여 상기 탄소나노류브들에 부착된 불순물들을 제거하는 정제 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도 탄소나노류브의 합성 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 정제 단계는 상기 탄소나노류브들을 형성하는 단계와 인-시류로 진행되는 것을 특징으로 하는 고순도 탄소나노류브의 합성 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 정제 단계 후에 불활성 가스를 사용하여 상기 열화학기상증착장치로부터 상기 정제 가스를 배기하는 단계를 더 구비하는 것을 특징으로 하는 고순도 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브들을 형성하는 단계는

기판상에 촉매 금속막을 형성하는 단계;

상기 촉매 금속막을 식각하여 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들을 형성하는 단계; 및

탄소 소오스 가스를 이용하여 상기 열화학기상증착장치내에서 상기 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들마다 탄소나노튜브를 성장시켜 기판상에 수직하게 정렬된 복수개의 탄소나노튜브들을 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 촉매 금속막은 코발트, 니켈, 철, 또는 이들의 합금으로 형성되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 6

제 4항에 있어서, 상기 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들을 형성하는 단계는 암모니아 가스, 수소 가스 및 수소화물 가스로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나의 식각 가스를 열 분해시켜 사용하는 가스 식각법에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 식각 가스는 암모니아 가스이고,

상기 가스 식각법은 700 내지 1000°C 의 온도에서 80 내지 400sccm으로 상기 암모니아 가스를 10 내지 30 분간 플로우시키면서 진행되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 8

제 4항에 있어서, 상기 분리된 나노 크기의 촉매 금속 입자들을 형성하는 단계는 암모니아 가스, 수소 가스 및 수소화물 가스로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나의 가스의 플라즈마를 사용하는 플라즈마 식각법에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 9

제 4항에 있어서, 상기 탄소나노튜브들을 합성하는 단계는 700 ~ 1000 °C의 온도에서 20 내지 200sccm의 유량으로 10 내지 60 분간 탄소 소오스 가스를 플로우시키면서 진행되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 10

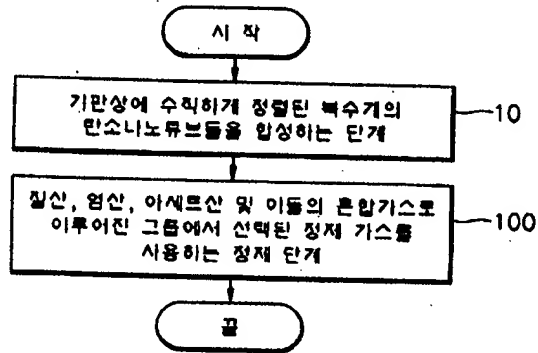
제 4항에 있어서, 상기 촉매 금속 입자들을 형성하는 단계와 상기 탄소나노튜브들을 합성하는 단계는 동일한 열 화학기상증착장치내에서 인-시류로 진행되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

청구항 11

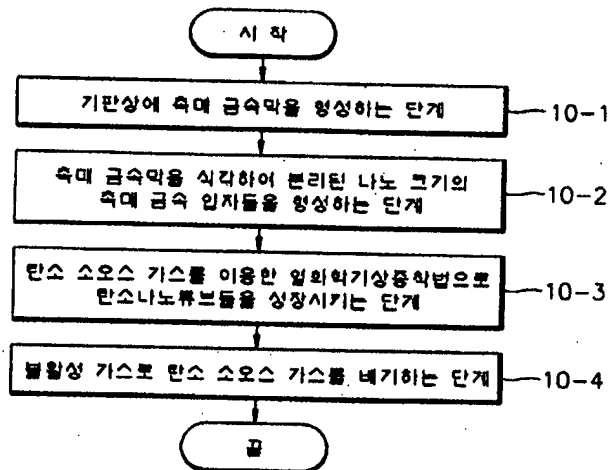
제 4항에 있어서, 상기 탄소나노튜브들을 합성하는 단계 이후에 불활성 가스를 사용하여 상기 열화학기상증착장치로부터 상기 탄소 소오스 가스를 배기하는 단계를 더 구비하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 합성 방법.

도면

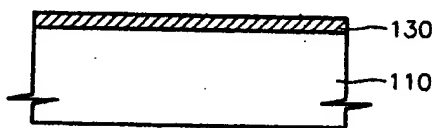
도면1



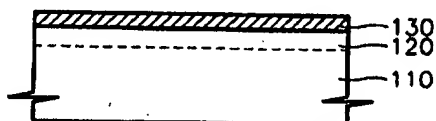
도면2



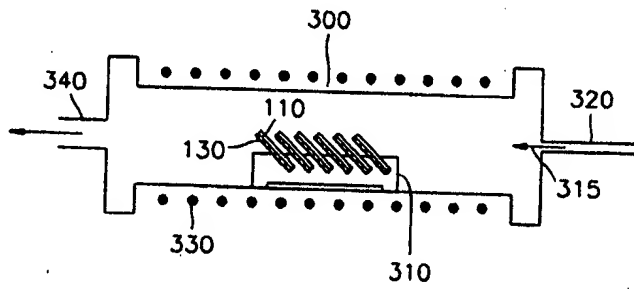
도면3a



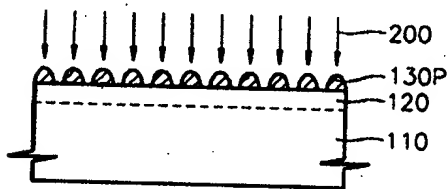
도면3b



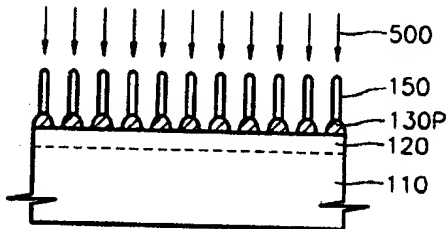
도면4



도면5



도면6



도면7

